

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-328307

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl. C01B 31/06
B01J 3/06
B01J 23/755
C01D 5/00

(21)Application number : 08-182650

(71)Applicant : ISHIZUKA KENKYUSHO:KK

TAKUBO HIROSHI

(22)Date of filing : 07.06.1996

(72)Inventor : TAKUBO HIROSHI

(54) PURIFICATION OF IMPURE DIAMOND POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a purification process for impure diamond which can safely and efficiently remove the contaminants in diamond through the markedly simplified operation compared to the earlier process by using a specific solvent.

SOLUTION: Crude diamond powder contaminated with at least one selected from metals, metal oxides, metal carbides, non-diamond carbon and hexagonal diamond is soaked in a molten salt containing an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system to convert the contaminants to substances soluble in the molten salt (soluble in water) or gaseous or vapor substances at an ambient temperature thereby separating and removing the contaminants from the diamond powder. This soaking treatment can select a high temperature condition of $\geq 350^{\circ}$ C and the temperature limit is 800° C. The molten salt is constituted so that it may contain a mixture of at least one selected from an alkali metal sulfate, particularly potassium sulfate and sodium sulfate with concentrated sulfuric acid or a substance that can generate sulfuric acid under the environment in which the substance is used.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]As an impurity, metal, a metallic oxide, metallic carbide, and non-diamond carbon, Impure diamond powder in which at least one sort chosen from a hexagonal diamond is intermingled, By being immersed in fused salt containing an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system, and converting the above-mentioned impurity into this fused salt with a soluble (water solubility) substance or environmental temperature at a gas-like substance, A purification method of impure diamond powder separating and removing the above-mentioned impurity from diamond powder.

[Claim 2]A purification method of the impure diamond powder according to claim 1 in which the above-mentioned alkali metal oxide contains K₂O and/or Na₂O.

[Claim 3]A purification method of the impure diamond powder according to claim 1 by which the above-mentioned fused salt is heated by temperature of not less than 350 **.

[Claim 4]A purification method of the impure diamond powder according to claim 1 by which the above-mentioned fused salt is heated by temperature of 800 ** or less.

[Claim 5]A purification method of the impure diamond powder according to claim 1 which is the diamond which the above-mentioned diamond powder compounded by static pressure method or the shock compressing method.

[Claim 6]A solvent which heats and fuses a mixture of sulfate of an alkaline metal and concentrated sulfuric acid, and contains an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system is prepared, By making this fused salt immerse impure diamond powder in which at least one sort chosen from metal, a metallic oxide, metallic carbide and non-diamond carbon, and a hexagonal diamond as an impurity is intermingled, A purification method of impure diamond powder separating and removing the above-mentioned impurity from diamond powder by converting the above-mentioned impurity into a gas-like substance with a soluble substance or environmental temperature at this fused salt.

[Claim 7]A purification method of the impure diamond powder according to claim 6 whose above-mentioned alkaline metals are sodium and/or potassium.

[Claim 8]A solvent which heats and fuses pyrosulfate or a persulfuric acid (PEROKISHI sulfuric acid) salt of an alkaline metal, and contains an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system is prepared, As an impurity, metal, a metallic oxide, metallic carbide, and non-diamond carbon, By immersing impure diamond powder in which at least one sort chosen from a hexagonal diamond is intermingled in this fused salt, and converting the above-mentioned impurity into this fused salt with a soluble substance or environmental temperature at a gas-like substance, A purification method of impure diamond powder separating and removing the above-mentioned impurity from diamond powder.

[Claim 9]A purification method of the impure diamond powder according to claim 8 whose above-mentioned alkaline metals are sodium and/or potassium.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Application of the Invention] This invention relates to the easy and safe method for carrying out separation removal of the usually intermingled impurity to the diamond powder collected from the synthesizing process, or the collected natural diamond powder efficiently, and obtaining industrial use or the high grade diamond powder for an ornament.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fragments, such as a metallic material for the refractories used as a reaction chamber material etc. and energizing heating and black lead, are usually mixed in the diamond powder just collected from the synthesizing process in many cases, and, on the other hand, various foreign matters are intermingled from natural diamond powder passing through a grinding process. Therefore, the separation removal of such inclusion is required and the chemical treatment by medicine is performed for this purpose.

[0003] That is, metal and a metallic oxide are removed by heat-treatment in chloride, sulfuric acid, nitric acid, or these mixed acid as mentioned above among the various above-mentioned impurities intermingled in diamond powder.

[0004] The method of on the other hand carrying out oxidative degradation using dangerous object medicine with powerful oxidation, such as aqua regia, dichromic acid, chromate acid mixture, perchloric acid, and its salt, about the graphite, amorphous carbon, and metallic carbide which are hard to remove by this method is common.

[0005] Although these processes are carried out within the draft chamber by the above-mentioned gradual refining which immerses several kinds into the combination of a dangerous medicine, heat-treats, and repeats evaporation, hardening by drying, the dissolution, precipitate, and filtration, usually, For a worker's safety control to danger, and the poisonous gas and the waste fluid of the medicine used in each stage by which it is generated, and environmental protection, the protection equipment based on a scrupulous design is needed, and this takes suitable cost.

[0006] Since operation was gradually performed as a problem of the process itself, the diamond escaped in down stream processing in many cases, and, as a result, there was no recovery rate of a diamond in the level which can not necessarily be satisfied.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] An object of this invention is to provide the art in which easy remarkable operation removes safely and efficiently impurities intermingled in diamond powder, such as metal, a metallic oxide, metallic carbide, and non-diamond carbon, compared with a conventional method, in consideration of the above-mentioned problem which accompanies the conventional method.

[0008] this invention person by immersing mixture **** impure diamond powder into the fused salt which uses sulfate of an alkaline metal especially potassium, and sodium as the main ingredients, and processing the various above-mentioned impurities at the temperature of the range of 350 to 800 **, The knowledge of the ability to carry out the separation removal of these impurities easily is carried out, and it came to

complete this invention method.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A purification method of impure diamond powder by this invention, As an impurity, metal, a metallic oxide, metallic carbide, and non-diamond carbon, Impure diamond powder in which at least one sort chosen from a hexagonal diamond is intermingled, The above-mentioned impurity is separated and removed from diamond powder by being immersed in fused salt containing an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system, and converting the above-mentioned impurity into this fused salt with a soluble (water solubility) substance or environmental temperature at a gas-like substance.

[0010]this invention method uses intrinsically slow oxidation and a solvent action to an impurity of a sulfuric anhydride which exists in a solvent. For this reason, fused salt which contains an alkali metal oxide-SO₃-H₂O system in this invention is used as a solvent. Such a solvent has the operation to which oxidative degradation of graphite, amorphous carbon, and the metallic carbide is carried out at the same time it is easy handling and it dissolves metal and a metallic oxide at high temperature.

[0011]By using the above-mentioned specific solvent in dipping treatment of this invention, a not less than 300 ** hot elevated temperature is substantially available compared with the conventional purification method by aqua regia, concentrated sulfuric acid, and perchloric acid which decompose and evaporate easily. By processing especially at temperature of not less than 350 **, time which refining takes can be shortened substantially. Under the present circumstances, in order to stop graphitization of the diamond itself to the minimum, upper limit temperature shall be 800 **.

[0012]A mixture of at least one sort and concentrated sulfuric acid in which the above-mentioned fused salt is chosen from sulfate especially potassium sulfate (K₂SO₄), and sodium sulfate (Na₂SO₄) of an alkaline metal, Or it constitutes so that a mixture of this sulfate and a substance which generates sulfuric acid under an operating environment may be contained. As an example of the latter substance, potassium bisulfate (KHSO₄), Potassium pyrosulfate (K₂S₂O₇), potassium persulfate (K₂S₂O₈), Sodium hydrogensulfate (NaHSO₄), sodium pyrosulfate (Na₂S₂O₇), and sodium persulfate (Na₂S₂O₈) can be mentioned.

[0013]in the above — a K₂O-SO₃-H₂O system, in constituting fused salt, K₂SO₄ ingredient so that more than 60 mol % and H₂SO₄ ingredient may become less than 40 mol %, on the other hand — a Na₂O-SO₃-H₂O system — in a substance, Operation of Na₂SO₄ ingredient is attained at solvent temperature of not less than 300 **, without making gas of a superfluous sulfuric anhydride emit, if it prepares so that more than 65 mol % and H₂SO₄ ingredient may become less than 35 mol %.

[0014]Since a sulfuric anhydride follows on being consumed in refining processes and the melting point of a solvent rises, the activity of a fused salt solvent can be made to maintain by dropping concentrated sulfuric acid and compensating this amount of consumption.

[0015]In this invention, although it is a premise that a solvent substance is maintained at a molten state and operating temperature becomes more than the melting point of a solvent substance, it is preferred to make into a minimum of operating temperature about 350 ** at which impalpable powder, such as graphite and amorphous carbon, starts combustion in the air especially. Although the above-mentioned fused salt acts selectively to non-diamond carbon and does not act on a diamond substantially below about 600 **, let temperature up to about 800 ** which can permit graphite-izing and oxidation combustion of a diamond be operating temperature in this invention.

[0016]

[Effect of the Invention] It is possible to perform simultaneously the dissolution with metal and a metallic oxide and oxidative degradation of graphite in this invention method. For this reason, since various kinds of diamond powder inclusion, such as metal, a metallic oxide, graphite, and amorphous carbon, can remove by single operation within the same container, it can simplify downstream processing in this point. Since a medicine dangerous with the conventional process which has explosivity was used compared with this, the process that the dissolution of metal and a metallic oxide and the oxidative degradation of graphite are separate had generally been required for risk aversion.

[0017] Since operation can be performed in a closed space and it is not accompanied by discharge or discharge of a toxic material, peripheral environment is not polluted. That is, although generated by a small amount of sulfuric anhydrides during operation also in the method of (1) this invention, this is condensed in the low temperature region of the well-closed container upper part, is transmitted to a container wall, and returns to the fused salt of a container bottom. For this reason, the equipment for emission gas neutralization and ventilation is conventionally unnecessary. [as / in a process]

(2) Cool and solidify a used solvent, and after recovery, melt it in warm water, and it separates and collects diamonds. Since a residue evaporates moisture thoroughly as it is, makes solid content the shape of a cake, and are collected and it reuses, it does not leave waste fluid.

[0018] this invention method is based on knowledge that the solvent constituted from sulfate of the potassium or/and sodium which were adjusted that melting should be carried out in a 350–800 ** temperature requirement can remove easily the impurity intermingled in natural and a synthetic diamond. It **, and in this method, compared with a conventional method, the cost for refining is cheap, and it is still more effective in a worker's safety and preservation of peripheral environment.

[0019] this invention method upgrading of the diamond crystal for an ornament as a composite plating mixing agent at first, Or as a seed base for diamond coat formation by a CVD method, offer of a high grade diamond particle required at the time of manufacture of an additive-free sintered compact is enabled, and the industrial value can be said to be a very large thing.

[0020] Next, although some examples explain this invention, it is not for indicating these in order to show the mode of operation of this invention in detail, and limiting the range of this invention.

[0021]

[Work example 1] Black impure diamond powder which was compounded by the shock compressing method and containing a lot of impurities : 5 g with K_2SO_4 :25g and concentrated-sulfuric-acid:6ml. It put into the Erlenmeyer flask made from Pyrex glass with a capacity of 250 ml, and was made to react to churning and the impurity which are mixed, heats gradually to near 350 **, prepares the solvent of a $K_2O-SO_3-H_2O$ system, and is intermingled in diamond powder. Among impurities, graphite and amorphous carbon oxidized by SO_3 in melt, and they were disassembled, generating fine air bubbles. A little SO_3 excellent from fused salt during heating reacted to the steam in the low temperature region of the flask upper part of the inner surface, became concentrated sulfuric acid, was transmitted to the glass wall side, and flowed back in melt.

[0022] It was observed that an impurity decomposes quickly in a 500–580 ** temperature requirement, and the black of the raw material disappeared thoroughly about 20 minutes after a treating operation start.

[0023] The coagulation fused salt collected after cooling assumed light green peculiar to Ni ions. About 200

ml of warm water was added to this, it melted, and the centrifuge separated the white sediment. The sediment checked that it was a minute diamond particle as a result of the hardness test by the scaffolding method which used the sapphire substrate, the extraction test to HF-H₂SO₄ mixed acid, and the powder X diffraction.

[0024] Residual liquor was evaporated to dryness as it was, added a little H₂SO₄, and reused it to next purification treatment. the K₂O₃-H₂O system used in this example — the melting point of the solvent was 340 **, it was 370 ** at the beginning at the time of an end, and the yield of refining diamonds was 44%.

[0025]

[Work example 2] The diamond crystal which presented 6GP and 1400 ** ultra-high pressure high temperature service with graphite, and was prepared under existence of a Ni catalyst using a solid hydraulic medium, It put into the 250-ml Erlenmeyer flask made from Pyrex glass with fragments, such as intermingled reaction chamber material, and it heated, making it shake in the solvent containing NaHSO₄:50g and Na₂SO₄:10g. As a result of heating gradually over about 1 hour from near 350 ** to 620 **, oxidative degradation of the residual graphite was carried out thoroughly, and the Ni catalyst became sulfate and dissolved into fused salt. After cooling fused salt radiationally automatically, it was melted in warm water, was filtered and collected diamonds.

[0026]

[Work example 3] Na₂SO₄:2g, K₂SO₄:3g, and 1 ml of concentrated sulfuric acid were added to the 0.5-k diamond by which the brilliant cut was carried out, and it put into the magnetic crucible of 20-ml capacity. After carrying out temperature up of the whole gradually over about 15 minutes to 350 **, it held for 3 minutes to a 400-450 ** temperature requirement. Next, after applying for about 10 minutes and cooling a solvent to a room temperature, it melted in warm water and diamonds were collected.

[0027] It was admitted clearly with the naked eye that gloss and transparency of the diamond particle processed were improving compared with processing before. According to observation by optical microscope, various kinds of impurities (abrasive soap, metal, fats and oils, etc.) placed between the detailed abrasion on a cut face, the crack, and the girdle part by which rough grinding was carried out were removed thoroughly, and were further removed to some intension things near the surface.

[0028] The main part of a diamond was not invaded by fused salt in the above-mentioned processing. However, although it acted as Kougam of the transparency further when same processing was performed in a 750-800 ** temperature requirement, the cut face was corroded slightly and about 0.02% of weight loss was seen.

[0029]

[Comparative example 1] When you tried to make it disassemble an impurity, having added and kneaded water into a stiff dough, having put KClO₃:0.01g which is the processed material 0.01g and oxidant of the above-mentioned Example 1 into the evaporating dish made from **, and raising temperature gradually, it exploded near 200 **.

[0030]

[Comparative example 2] About 0.5 g of processed materials of Example 1 were put into the Erlenmeyer flask, 20 ml of mixed solutions of 3:1:5 (volume ratio) of HCl, 61%HNO₃, and 95%H₂SO₄ were added to this 35%, and it heated to near 300 ** within the draft chamber. It was drained in about 1 hour after the solution

generated NO₂ gas and SO₃ gas briskly. It was admitted clearly that the collected processed material was still black and its oxidative degradation of graphite was insufficient.

[0031]

[Comparative example 3] In Example 2, the NH_4SO_4 –H₂SO₄ system solvent was used instead of the fused salt of a K₂O–SO₃–H₂O system, and same processing was performed. (NH₄) Since it decomposed while NH_4SO_4 foamed briskly from near 400 **, and contents overflowed out of the flask as a result, the target result was not acquired.

[0032]

[Comparative example 4] In Example 3, impure diamond powder was processed for 20 minutes near 300 **, using 95%H₂SO₄ instead of the fused salt of a K₂O–SO₃–H₂O system, and generating white smoke. Although the transparency of the diamond improved a little, existence of the residue of light brown was observed by the optical microscope in the inner part of the dent with a minute girdle portion by which split-face polish was carried out.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328307

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/06			C 01 B 31/06	B
B 01 J 3/06			B 01 J 3/06	Q
23/755			C 01 D 5/00	M
C 01 D 5/00			B 01 J 23/74	3 2 1 M

審査請求 未請求 請求項の数9 書面 (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-182650	(71)出願人 株式会社石塚研究所 神奈川県平塚市大神3463番地2
(22)出願日 平成8年(1996)6月7日	(71)出願人 596101831 田窪 宏 京都市東山区五条橋東六丁目539番地11 (72)発明者 田窪 宏 京都市東山区五条橋東六丁目539番地11

(54)【発明の名称】 不純ダイヤモンド粉末の精製法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、ダイヤモンド粉末に混在する金属、金属酸化物、金属炭化物、非ダイヤモンド炭素等の不純物を、従来法に比べて著しく簡単な操作によって、安全に、かつ効率よく除去する技術を提供することである。

【構成】 上記不純物の少なくとも1種が混在する不純ダイヤモンド粉末を、アルカリ金属酸化物—S O₃—H₂O系を含有する溶融塩に浸漬し、不純物を該溶融塩に溶解性(水溶性)の物質または環境温度にて気体状の物質に転換することにより、不純物をダイヤモンド粉末から分離・除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物として金属、金属酸化物、金属炭化物および非ダイヤモンド炭素、六方晶ダイヤモンドから選ばれる少なくとも1種が混在する不純ダイヤモンド粉末を、アルカリ金属酸化物— $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系を含有する溶融塩に浸漬し、上記不純物を該溶融塩に溶解性（水溶性）の物質または環境温度にて気体状の物質に転換することにより、上記不純物をダイヤモンド粉末から分離・除去することを特徴とする、不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項2】 上記アルカリ金属酸化物が K_2O および／または Na_2O を含有する、請求項1に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項3】 上記溶融塩が350°C以上の温度に加熱されている、請求項1に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項4】 上記溶融塩が800°C以下の温度に加熱されている、請求項1に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項5】 上記ダイヤモンド粉末が、静的加圧法または衝撃圧縮法により合成したダイヤモンドである、請求項1に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項6】 アルカリ金属の硫酸塩と濃硫酸との混合物を加熱・溶融してアルカリ金属酸化物— $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系を含有する溶媒を調製し、不純物として金属、金属酸化物、金属炭化物および非ダイヤモンド炭素、六方晶ダイヤモンドから選ばれる少なくとも1種が混在する不純ダイヤモンド粉末をこの溶融塩に浸漬せしめることにより、上記不純物を該溶融塩に溶解性の物質または環境温度にて気体状の物質に転換することにより、上記不純物をダイヤモンド粉末から分離・除去することを特徴とする、不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項7】 上記アルカリ金属がナトリウムおよび／またはカリウムである、請求項6に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項8】 アルカリ金属のピロ硫酸塩または過硫酸（ペロキシ硫酸）塩を加熱・溶融してアルカリ金属酸化物— $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系を含有する溶媒を調製し、不純物として金属、金属酸化物、金属炭化物および非ダイヤモンド炭素、六方晶ダイヤモンドから選ばれる少なくとも1種が混在する不純ダイヤモンド粉末をこの溶融塩に浸漬し、上記不純物を該溶融塩に溶解性の物質または環境温度にて気体状の物質に転換することにより、上記不純物をダイヤモンド粉末から分離・除去することを特徴とする、不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【請求項9】 上記アルカリ金属がナトリウムおよび／またはカリウムである、請求項8に記載の不純ダイヤモンド粉末の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】 本発明は、合成工程から回収されたダイヤモンド粉末や採集された天然ダイヤモンド粉末に通常混在する不純物を、効率よく分離除去して工業用または装飾用の高純度ダイヤモンド粉末を得るための、簡単かつ安全な方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 合成工程から回収されたばかりのダイヤモンド粉末には通常、反応室材料等として使用された耐火物、通電加熱のための金属材や黒鉛等の破片が混入していることが多い、一方天然ダイヤモンド粉末も、粉碎工程を経ることから、様々な異物が混在している。したがってこれらの混在物の分離除去が必要で、この目的のために、薬品による化学処理が行われている。

【0003】 即ち、ダイヤモンド粉末に混在する上記の各種不純物のうち、金属、金属酸化物は上記のように塩酸、硫酸、硝酸またはこれらの混合酸中での加熱処理により除去される。

【0004】 一方、この方法で除去し難いグラファイト、非晶質カーボン、金属炭化物については、王水、重クロム酸、クロム硫酸、過塩素酸およびその塩等の強力な酸化作用をもつ危険物薬品を用いて、酸化分解させる方法が一般的である。

【0005】 これらの工程は、通常、ドラフトチャーバー内で上記の各種危険な薬品の組み合わせ中に浸漬して加熱処理し、蒸発、乾固、溶解、沈殿、濾過を反復する段階的精製により実施されているが、各段階で使用する薬品の危険性および発生する有毒ガスと廃液に対する作業者の安全管理および環境保全のために、周到な設計に基づく防護設備を必要とし、これには相応の経費を要する。

【0006】 また工程自体の問題として、操作が段階的に行われるため、処理工程中にダイヤモンドが逸出することが多く、この結果、ダイヤモンドの回収率は必ずしも満足できる水準になかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来方法に付随する上記の問題点を考慮し、ダイヤモンド粉末に混在する金属、金属酸化物、金属炭化物、非ダイヤモンド炭素等の不純物を、従来法に比べて著しく簡単な操作によって、安全に、かつ効率よく除去する技術を提供することを目的とする。

【0008】 本発明者は、上記の各種不純物を混在せる不純ダイヤモンド粉末を、アルカリ金属、特にカリウムおよびナトリウムの硫酸塩を主成分とする溶融塩中に浸漬し、350°Cから800°Cの範囲の温度で処理することにより、これらの不純物が容易に分離除去できることを知見し、本発明方法を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明による不純ダイヤモンド粉末の精製法は、不純物として金属、金属酸化

物、金属炭化物および非ダイヤモンド炭素、六方晶ダイヤモンドから選ばれる少なくとも1種が混在する不純ダイヤモンド粉末を、アルカリ金属酸化物— $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系を含有する溶融塩に浸漬し、上記不純物を該溶融塩に溶解性（水溶性）の物質または環境温度にて気体状の物質に転換することにより、上記不純物をダイヤモンド粉末から分離・除去することを特徴とする。

【0010】 本発明方法は本質的に、溶媒中に存在する無水硫酸の不純物に対する緩慢な酸化作用および溶解作用を利用する。このために本発明においてはアルカリ金属酸化物— $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系を含有する溶融塩を溶媒として利用する。このような溶媒は取り扱いが容易であると共に、高温度において金属および金属酸化物を溶解させると同時に、グラファイト、非晶質カーボン、金属炭化物を酸化分解させる作用を有する。

【0011】 本発明の浸漬処理においては上記特定の溶媒を用いることにより、分解・蒸発しやすい王水、濃硫酸、過塩素酸による従来の精製法に比べて大幅に高温の、300°C以上の高温が利用可能である。特に350°C以上の温度で処理することにより、精製に要する時間を大幅に短縮できる。この際、ダイヤモンド自体の黒鉛化を最小限に止めるために、上限温度は800°Cとする。

【0012】 上記溶融塩はアルカリ金属の硫酸塩、特に硫酸カリウム(K_2SO_4)および硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)から選ばれる少なくとも1種と濃硫酸との混合物、またはかかる硫酸塩と使用環境下で硫酸を発生する物質との混合物とを含有するように構成する。後者の物質の例としては、硫酸水素カリウム(KHSO_4)、ピロ硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)、過硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸水素ナトリウム(NaHSO_4)、ピロ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$)、過硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)を挙げることができる。

【0013】 上記において、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系溶融塩を構成する場合には、 K_2SO_4 成分が60モル%以上、 H_2SO_4 成分が40モル%以下となるように、一方 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系物質においては、 Na_2SO_4 成分が65モル%以上、 H_2SO_4 成分が35モル%以下となるように調製すれば、過剰の無水硫酸のガスを放出させることなく、300°C以上の溶媒温度で操作が可能となる。

【0014】 なお、精製過程で無水硫酸が消費されるに伴い溶媒の融点が上昇するので、濃硫酸を滴下してこの消費量を補償することにより、溶融塩溶媒の活性を持続させることができる。

【0015】 本発明においては、溶媒物質が溶融状態に保たれることができが前提であり、操作温度は溶媒物質の融点以上となるが、特にグラファイトや非晶質カーボン等の微粉末が空气中で燃焼を開始する約350°Cを操作温

度の下限とするのが好ましい。また上記溶融塩は約600°C以下では非ダイヤモンド炭素に対して選択的に作用し、ダイヤモンドには実質的に作用しないが、本発明においては、ダイヤモンドのグラファイト化および酸化燃焼が許容できる約800°Cまでの温度を、操作温度とする。

【0016】

【発明の効果】 本発明方法においては、金属と金属酸化物との溶解及びグラファイトの酸化分解を同時に行うことが可能であり、このため金属、金属酸化物、グラファイト、非晶質カーボン等、各種のダイヤモンド粉末混在物が、同一容器内で单一の操作により除去できるので、この点において処理工程を簡略化できる。これに比べて、従来の工程では危険な、爆発性を有する薬品を使用していたので、危険回避のために、一般的に金属および金属酸化物の溶解とグラファイトの酸化分解とは別々の工程を要していた。

【0017】 操作は密閉空間内で行うことができ、また有毒物質の放出や排出を伴わないので、周辺環境を汚染しない。即ち

(1) 本発明の方法においても操作中に少量の無水硫酸が発生するが、これは密閉容器上部の低温域にて凝縮し、器壁を伝って容器底部の溶融塩に戻る。このため従来工程におけるような、排出ガス中和や換気のための設備は不要である。

(2) 使用済みの溶媒は、冷却・凝固して回収後、温水に溶かしてダイヤモンドを分離・回収する。残留物はそのまま水分を完全に蒸発させ、固形分をケーキ状にして回収し、再利用するので、廃液を残さない。

【0018】 本発明方法は、350~800°Cの温度範囲で溶融すべく調整されたカリウムまたは/およびナトリウムの硫酸塩で構成した溶媒が、天然産および合成ダイヤモンドに混在する不純物を容易に除去できるとの知見に基づくものである。而して本方法においては、従来法に比べて精製のためのコストが廉価であり、さらに作業者の安全および周辺環境の保全に有効である。

【0019】 本発明方法は装飾用ダイヤモンド結晶の品質向上を初め、複合メッキ混入剤として、あるいはCVD法によるダイヤモンド皮膜形成用の種子基体として、また無添加焼結体の製造時に必要な高純度ダイヤモンド粒子の提供を可能にしたものであり、その工業的価値は非常に大きいものと言える。

【0020】 次に本発明をいくつかの実施例によって説明するが、これらは本発明の実施の態様を詳細に示す目的で記載するものであり、本発明の範囲を限定するためのものではない。

【0021】

【実施例1】 衝撃圧縮法により合成された、多量の不純物を含む黒色の不純ダイヤモンド粉末：5gを、 K_2SO_4 ：25g、濃硫酸：6mlと共に、容量250m

1のパイレックスガラス製三角フラスコに入れて攪拌・混合し、350°C付近まで徐々に加熱し、K₂O-SO₃-H₂O系の溶媒を調製して、ダイヤモンド粉末に混在する不純物と反応させた。不純物のうち、グラファイト、非晶質カーボンは融液中のSO₃により酸化され、細かい気泡を発生しながら分解した。加熱中に溶融塩から逸出した少量のSO₃は、フラスコ内面上部の低温域において水蒸気と反応して濃硫酸となり、ガラス壁面を伝って融液中に還流した。

【0022】 500~580°Cの温度範囲で不純物が急速に分解するのが観察され、処理操作開始から約20分で原料の黒色は完全に消滅した。

【0023】 冷却後回収した凝固溶融塩はNiイオン特有の淡緑色を呈した。これに約200mlの温水を加えて溶かし、遠心分離器で白色の沈殿物を分離した。沈殿物はサファイヤ基板を用いた擦痕法による硬度試験、HF-H₂SO₄混酸への溶解試験、および粉末X線回折の結果、微小ダイヤモンド粒子であることを確認した。

【0024】 残液はそのまま蒸発乾固し、少量のH₂SO₄を加えて次の精製処理に再利用した。なお、本実施例において用いたK₂O₃-H₂O系溶媒の融点は当初340°C、終了時は370°Cであり、精製ダイヤモンドの收率は44%であった。

【0025】

【実施例2】 固体圧媒体を用い、Ni触媒の存在下でグラファイトを6GPa、1400°Cの超高压高温条件に供して調製されたダイヤモンド結晶を、混在する反応室材料等の破片と共に250mlのパイレックスガラス製三角フラスコに入れ、NaHSO₄:50g、Na₂SO₄:10gを含む溶媒中で震とうさせながら加熱した。350°C付近から620°Cまで約1時間かけて徐々に加熱した結果、残存グラファイトは完全に酸化分解され、Ni触媒は硫酸塩となって溶融塩中に溶解した。溶融塩は自然放冷した後、温水に溶かし、濾過してダイヤモンドを回収した。

【0026】

【実施例3】 ブリリアントカットされた0.5カラットのダイヤモンドにNa₂SO₄:2g、K₂SO₄:3g、濃硫酸1mlを加え、20ml容量の磁性るつぼに入れた。全体を350°Cまで約15分かけて徐々に昇温した後、400~450°Cの温度範囲に3分間保持した。次に約10分間かけて溶媒を室温まで冷却した後、

温水に溶かしてダイヤモンドを回収した。

【0027】 処理されたダイヤモンド粒子は、処理前に比べて、光沢と透明度が向上していることが肉眼で明瞭に認められた。光学顕微鏡観察によると、カット面上の微細な擦り傷、割れ目、および粗研磨されたガードル部に介在していた各種の不純物（研磨剤、金属、油脂等）が完全に除去され、さらに表面付近の内包物の一部まで除去されていた。

【0028】 上記の処理ではダイヤモンド本体は溶融塩に侵されなかった。しかし同様の処理を750~800°Cの温度範囲で行なった場合、透明度はさらに向上するものの、カット面が僅かながら腐食され、約0.02%の重量減少が見られた。

【0029】

【比較例1】 上記実施例1の被処理物0.01gと強酸化剤であるKCLO₃:0.01gとを、水を加えて練り固め、磁製蒸発皿に入れて温度を徐々に上げながら不純物を分解させようとしたところ、200°C付近で爆発した。

【0030】

【比較例2】 実施例1の被処理物約0.5gを三角フラスコに入れ、これに35%HCl、61%HNO₃、95%H₂SO₄の3:1:5(体積比)の混合溶液を20ml加え、ドラフトチェンバー内で300°C付近まで加熱した。溶液はNO₂ガスおよびSO₃ガスを盛んに発生した後、約1時間で枯渇した。回収された被処理物は黒色のままであり、グラファイトの酸化分解が不十分であることが明瞭に認められた。

【0031】

【比較例3】 実施例2において、K₂O-SO₃-H₂O系の溶融塩の代わりに(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄系溶媒を用いて同様の処理を行なった。(NH₄)₂SO₄が400°C付近から盛んに発泡しながら分解し、この結果内容物がフラスコ外に溢れ出したため、目的とする成果は得られなかった。

【0032】

【比較例4】 実施例3において、K₂O-SO₃-H₂O系の溶融塩の代わりに95%H₂SO₄を用い、白煙を発生させながら、300°C付近で20分間、不純ダイヤモンド粉末を処理した。ダイヤモンドの透明度は若干向上したが、粗面研磨されたガードル部分の微小な凹みの奥に、淡褐色の残留物の存在が、光学顕微鏡により観察された。